

Vernetzbare Massen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen

Die Erfindung betrifft vernetzbare Massen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen mit biostatischen Eigenschaften sowie
5 ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Unter Ausschluss von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vulkanisierende Einkomponenten-Dichtmassen sind bekannt. Diese Produkte werden in großen
10 Mengen zum Beispiel in der Bauindustrie eingesetzt. Insbesondere in Umgebungen mit hoher Luftfeuchtigkeit, wie zum Beispiel in Bädern, Küchen, aber beispielsweise auch tropischen Regionen, bildet sich auf der Oberfläche der Dichtmassen leicht ein Bewuchs mit Organismen wie Pilzen oder auch Algen. Um dies zu
15 verhindern werden bisher den Dichtmassen Biozide wie beispielsweise Fungicide zugesetzt, die den Bewuchs verhindern. Beispiele für in Dichtmassen eingesetzte Fungicide sind Methylbenzimidazol-2-ylcarbamat (Carbendazim), 10,10'-Oxy-bisphenoxarsin, 2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol, N-Octyl-4-isothiazolin-3-on, 4,5-Dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethyl-p-tolylsulfon (Amical, vgl. z.B. EP 34 877 A), Triazolyl-Verbindungen wie Tebuconazol in Kombination mit silberhaltigen Zeolithen (vgl. z.B. EP 931 811 A und EP 640 661 A) und Benzothiophen-2-cyclohexylcarboxamid-S,S-dioxid. Diese Wirkstoffe haben jedoch be-
25 stimmte Nachteile, wie Gehalt an giftigen Schwermetallen, chemische Unbeständigkeit in manchen Dichtstoffformulierungen oder auch Neigung zur Verfärbung. Die Biozide haben weiterhin den Nachteil, dass sie eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzen müssen, um wirksam zu sein. Deshalb ist diese Art der bioziden
30 Ausrüstung nur für eine sehr begrenzte Zeit wirksam. Außerdem gelangen diese Stoffe somit langsam komplett ins Abwasser.

Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Massen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie Organosiliciumverbindungen mit quaternären Ammoniumgruppen Gruppen enthalten.

5

Bei den vernetzbaren Massen handelt es sich bevorzugt um durch Kondensationsreaktion vernetzbare Massen.

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll die Bezeichnung „Kondensationsreaktion“ auch einen gegebenenfalls vorangehenden Hydrolyseschritt mitumfassen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Massen um solche enthaltend

15

(A) Organosiliciumverbindung mit mindestens zwei kondensationsfähigen Gruppen,

(B) Organosiliciumverbindung mit mindestens einer Einheit der Formel

20



wobei

R^2 gleich oder verschieden sein kann und eine für R unten angegebene Bedeutung hat,

25

R^3 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet oder Bestandteil eines verbrückenden Alkylenrestes sein kann,

X^- ein organisches oder anorganisches Anion darstellt,

R^4 einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der mit Heteroatomen unterbrochen sein kann, und

30

gegebenenfalls

(C) Vernetzer.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen unter der Bezeichnung „kondensationsfähige“ Reste auch solche Reste verstanden werden, die auch einen gegebenenfalls vorangehenden Hydrolyse-
schritt miteinschließen.

Bei den kondensationsfähigen Gruppen, welche die eingesetzten, an der Vernetzungsreaktion beteiligten Organosiliciumverbindungen aufweisen können, kann es sich um beliebige Gruppen handeln, wie Hydroxy-, Acetoxy-, Oximato- und Organyloxygruppen, insbesondere Alkoxyreste, wie Ethoxyreste, Alkoxyethoxyreste und Methoxyreste.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (B) kann es sich um beliebige Organosiliciumverbindungen mit mindestens einem Rest der Formel (II) handeln, wobei es sich dabei sowohl um reine Siloxane, also $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ -Strukturen, als auch um Silcarbane, also $\equiv\text{Si}-\text{R}'-\text{Si}\equiv$ -Strukturen mit R' gleich einem zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten oder mit Heteroatomen unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest oder beliebigen Organosiliciumgruppen aufweisende Copolymere handeln kann.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) kann es sich um alle Organosiliciumverbindungen mit mindestens zwei kondensationsfähigen Gruppen handeln, die auch bisher in durch Kondensationsreaktion vernetzbaren Massen eingesetzt worden sind. Es kann sich dabei sowohl um reine Siloxane, also $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ -Strukturen, als auch um Silcarbane, also $\equiv\text{Si}-\text{R}''-\text{Si}\equiv$ -Strukturen mit R'' gleich einem zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten oder mit Heteroatomen unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest oder beliebigen Organosiliciumgruppen aufweisende Copolymere handeln.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) um solche enthaltend Einheiten der Formel



wobei

R gleich oder verschieden sein kann und gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, bedeutet,

10 R^1 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, bedeutet,

15 Y gleich oder verschieden sein kann und Halogenatom, Pseudohalogenrest, Si-N-gebundene Aminreste, Amidreste, Oximreste, Aminoxyreste und Acyloxyreste bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2, ist,

b 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0, ist und

20 c 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, besonders bevorzugt 0, ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus $a+b+c$ kleiner oder gleich 4 ist und pro Molekül mindestens zwei kondensationsfähige Reste

25 (OR^1) anwesend sind.

Bevorzugt ist die Summe $a+b+c$ kleiner oder gleich 3.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R um einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit Halogenatomen, Aminogruppen, Ethergruppen, Estergruppen, Epoxygruppen, Mercaptogruppen, Cyanogruppen oder (Poly)-

glykolresten substituiert sind, wobei letztere aus Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten aufgebaut sind, besonders bevorzugt um Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest. Es kann sich bei Rest R aber auch um zweiwertige Reste handeln, die z.B. zwei Silylgruppen miteinander verbinden.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 1-Propenyl- und der 2-Propenylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der der α - und der β -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Methoxyethyl-, Ethoxyethyl- und der Ethoxyethoxyethylrest.

Beispiele für zweiwertige Reste R sind Polyisobutylendiylreste und propandiylterminierte Polypropylenglykolreste.

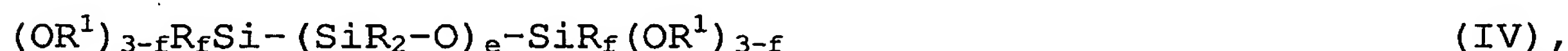
Beispiele für Reste R^1 sind die für R angegebenen einwertigen Reste.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^1 um Wasserstoffatom oder Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Wasserstoffatom, Methyl- oder Ethylrest, insbesondere um Wasserstoffatom.

5

Beispiele für Rest Y sind Acetoxy-, Dimethylamino-, Cyclohexylamino- und Methyl-ethylketoximorest, wobei der Acetoxyrest bevorzugt ist.

- 10 Besonders bevorzugt handelt es sich bei erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) um solche der Formel



- 15 wobei

R und R^1 eine der oben angegebenen Bedeutungen haben,
e gleich 30 bis 3000 ist und
f gleich 1 oder 2 ist.

- 20 Vorzugsweise ist f gleich 2, wenn R^1 die Bedeutung von Wasserstoffatom hat, und f gleich 1, wenn R^1 eine Bedeutung verschiedenen Wasserstoffatom hat.

Beispiele für Organosiliciumverbindungen (A) sind

- 25 $(MeO)_2MeSiO[SiMe_2O]_{200-2000}SiMe(OMe)_2$,
 $(HO)Me_2SiO[SiMe_2O]_{200-2000}SiMe_2(OH)$,
 $(EtO)_2MeSiO[SiMe_2O]_{200-2000}SiMe(OEt)_2$,
 $(HO)MeViSiO[SiMe_2O]_{200-2000}SiMeVi(OH)$,
 $(MeO)_2ViSiO[SiMe_2O]_{200-2000}SiVi(OMe)_2$ und
 30 $(EtO)_2ViSiO[SiMe_2O]_{200-2000}SiVi(OEt)_2$,

wobei Me Methylrest, Et Ethylrest und Vi Vinylrest bedeutet.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (A) haben eine Viskosität von bevorzugt 100 bis 10^6 mPas, besonders bevorzugt von 10^3 bis 350 000 mPas, jeweils bei 25°C.

- 5 Bei den Organosiliciumverbindungen (A) handelt es sich um handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Siliciumchemie gängigen Methoden hergestellt werden.

10 Beispiele für Reste R^2 sind die für Rest R angegebenen einwertigen Beispiele.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit Halogenatomen, Aminogruppen, Ethergruppen, Estergruppen, Epoxygruppen, 15 Mercaptogruppen, Cyanogruppen oder (Poly)glykolresten substituiert sind, wobei letztere aus Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten aufgebaut sind, besonders bevorzugt um Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

20 Beispiele für Reste R^3 sind die für Rest R angegebenen einwertigen Beispiele sowie zweiwertige gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^3 um Kohlenwasserstoffreste 25 mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt um Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Benzylreste. Bei Rest R^3 kann es sich aber auch um einen davon abgeleiteten zweiwertigen Rest handeln, so dass beispielsweise zwei Reste R^3 mit dem Stickstoffatom einen Ring bilden.

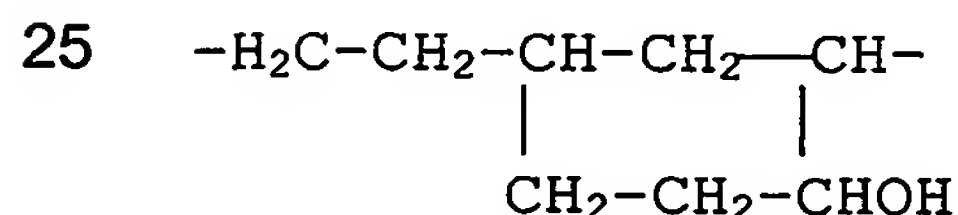
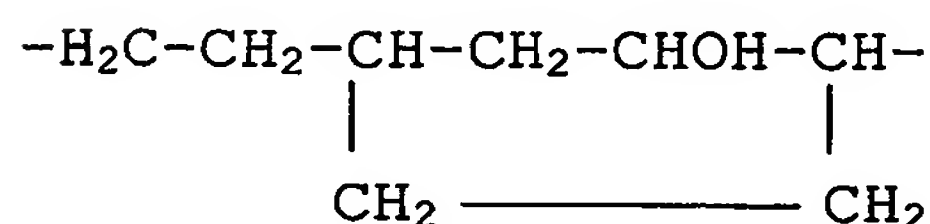
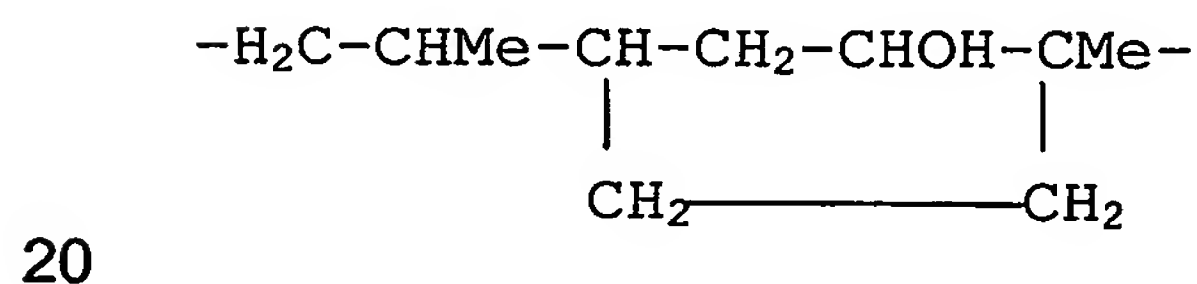
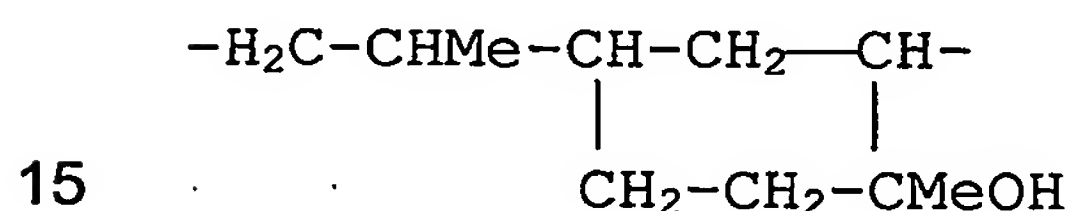
30

Beispiele für Anion X^- sind organische Anionen, wie Carboxylationen, Enolationen und Sulfonationen, sowie anorganische Anio-

nen, wie Halogenidionen, wie z.B. Fluoridionen, Chloridionen, Bromidionen und Jodidionen, und Sulfationen.

Bevorzugt handelt es sich bei Anion X^- um Carboxylationen und
 5 Halogenidionen, besonders bevorzugt um Chloridionen und Acetationen.

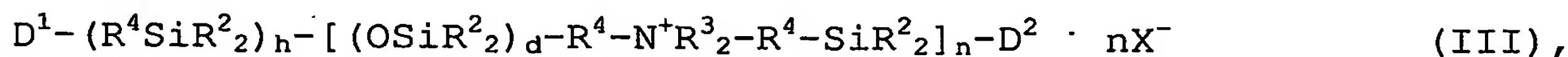
Beispiele für Rest R^4 sind zweiwertige lineare, cyclische oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste, die von Sauerstoffatomen einfach oder mehrfach unterbrochen
 10 sind, wie alle Alkylenreste, Arylenreste,



30 $-(CH_2)_3OCH_2-CH(OH)-CH_2-$ und $-(CH_2)_3OCH_2-CH[-CH_2(OH)]-$, wobei Me den Methylrest bedeutet.

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^4 um Alkylenreste und
 $-(CH_2)_3OCH_2-CH(OH)-CH_2-$ und $-(CH_2)_3OCH_2-CH[-CH_2(OH)]-$, besonders
 bevorzugt um $-(CH_2)_3OCH_2-CH(OH)-CH_2-$ und
 35 $-(CH_2)_3OCH_2-CH[-CH_2(OH)]-$.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (B) um solche der Formel



5

wobei

D^1 ein Wasserstoffatom, Hydroxylrest, Halogenidrest, einen rest $-NR^*_2$ oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet, wobei R^* gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom

10 oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest darstellt und der Rest $-NR^*_2$ auch als Ammoniumsalz vorliegen kann, und

D^2 eine Gruppe der Formel $-(OSiR^2_2)_g-R^4_k-D^1$ bedeutet mit R^2 , R^3 , D^1 , X^- und R^4 gleich einer oben dafür angegebenen Bedeutung, wobei die beiden Reste D^1 in jedem Polymermolekül der Formel (III) gleich oder unterschiedlich sein können, und d eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

h 0 oder 1 ist,

k 0 oder 1 ist,

20 g eine Zahl von 0 bis 1000 ist und

n eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist.

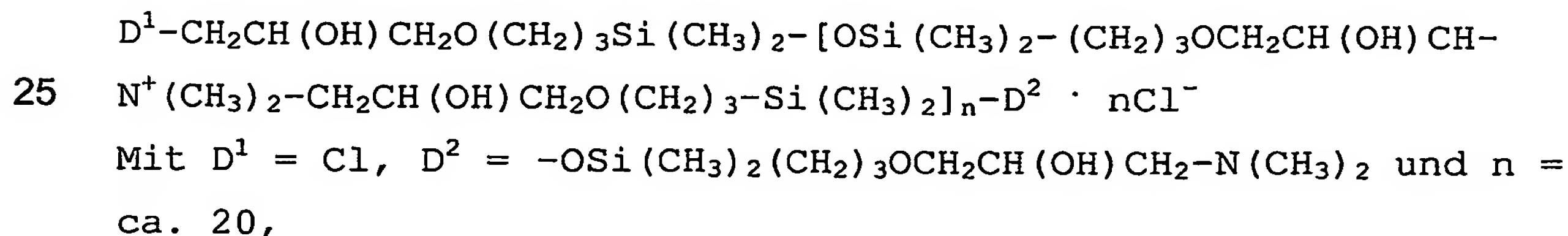
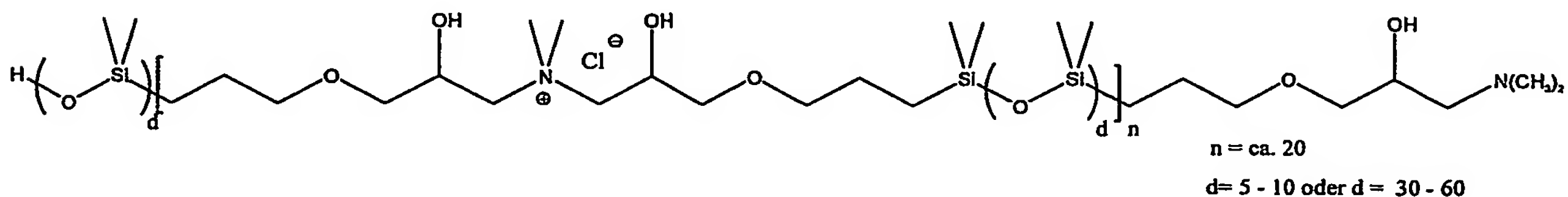
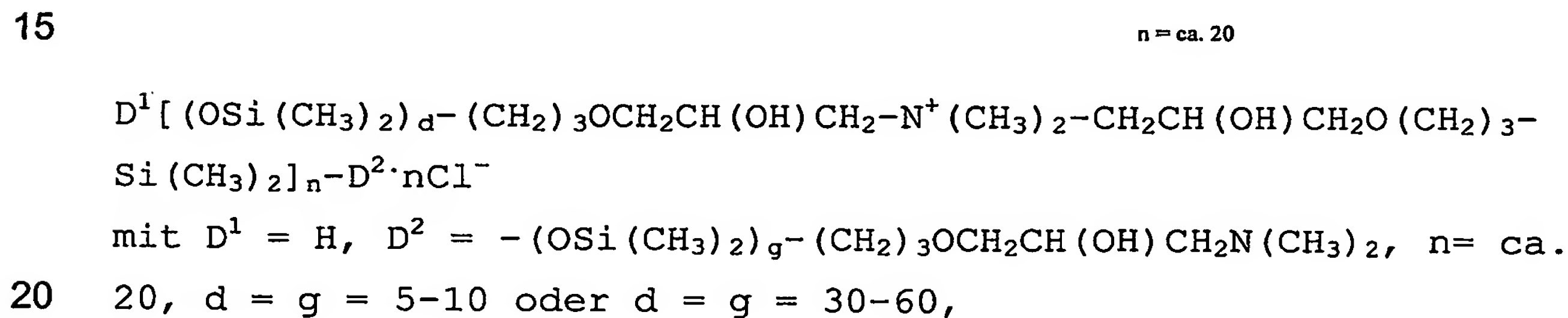
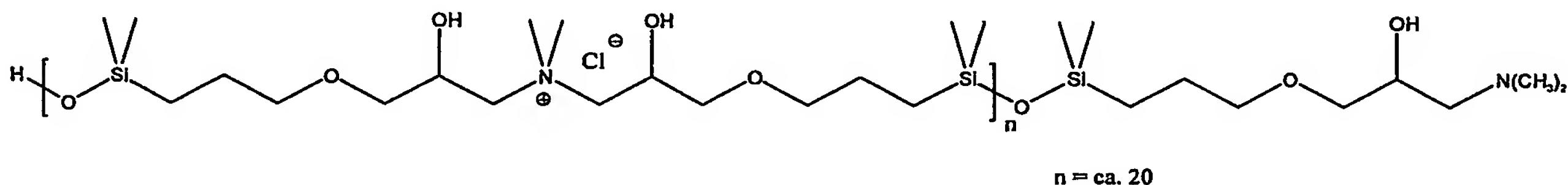
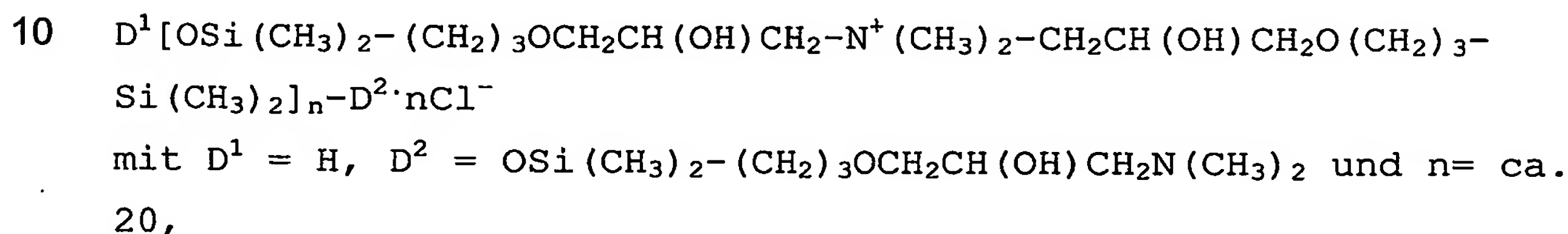
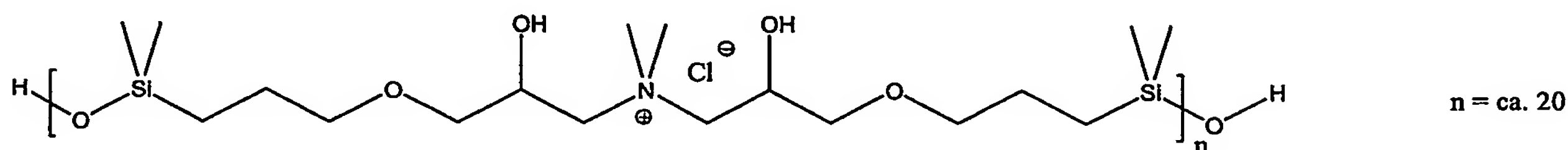
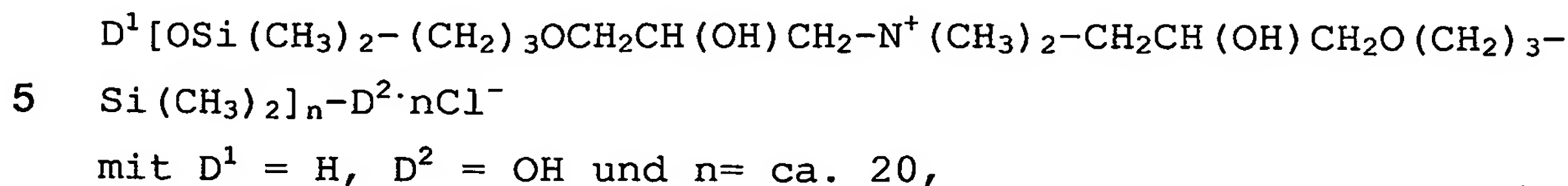
Beispiele für D^1 gleich Halogenidrest sind $-Cl$ und $-Br$ und für Rest $-NR^*_2$ der $-N(CH_3)_2$ -Rest.

25

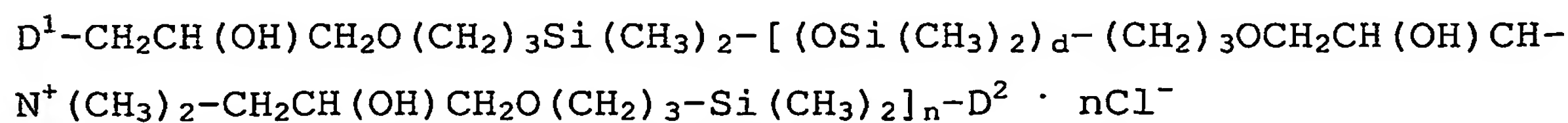
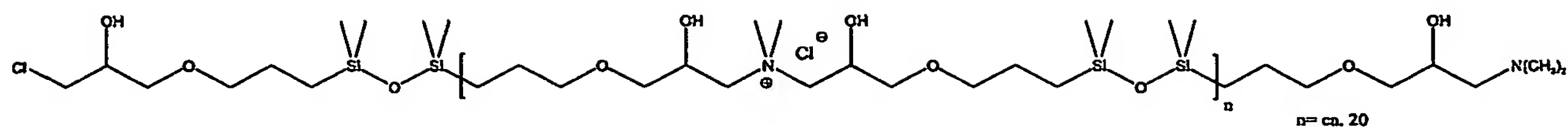
Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (B) um Polymere der Formel (III) mit R^4 gleich Alkylenreste mit mindestens 4 C-Atomen und mindestens einer Hydroxylgruppe, $-(CH_2)_3OCH_2-CH(OH)-CH_2-$ und $-(CH_2)_3OCH_2-CH[-CH_2(OH)]-$, besonders bevorzugt um $-(CH_2)_3OCH_2-CH(OH)-CH_2-$ und $-(CH_2)_3OCH_2-CH[-CH_2(OH)]-$.

30

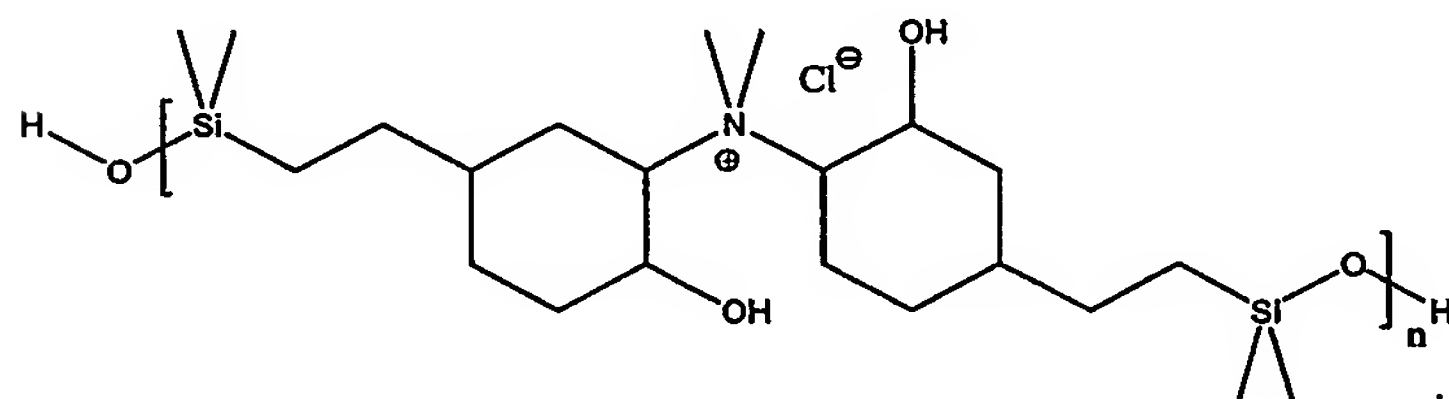
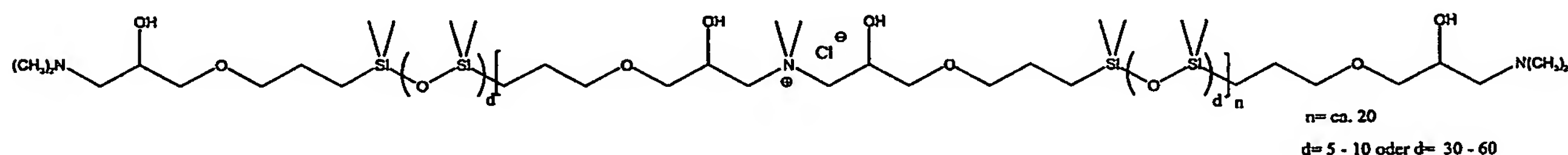
Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (B) sind



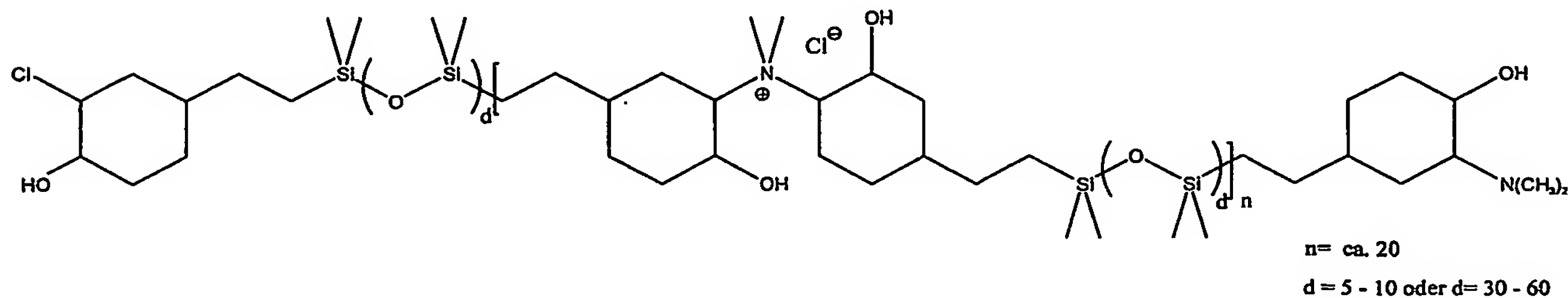
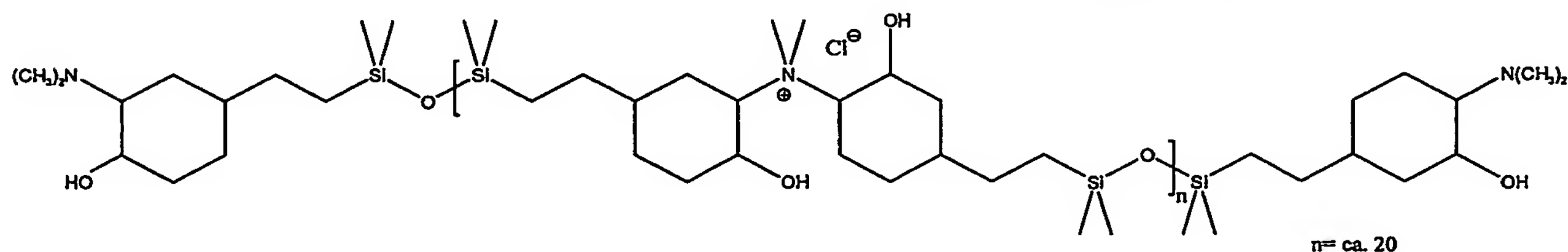
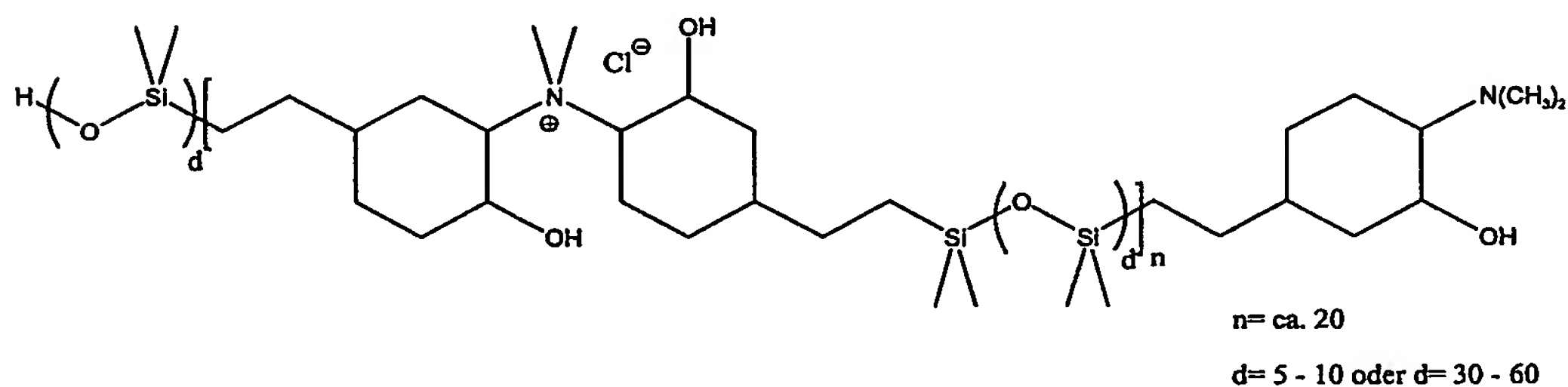
11



5 Mit $D^1 = (\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $D^2 = -(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_g(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $n = \text{ca. } 20$ und $d = g = 5-10$ oder $d = g = 30-60$,



10



15

wobei der Cl^- - und $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Substituent am Cyclohexylrest unabhängig voneinander nicht nur die 4-Position sondern auch die 3-

Position relativ zur $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppe einnehmen kann und die Angaben für die Indices n und d als mittlere Werte für polymere Verbindungen mit sehr breiter Molmassenverteilung zu verstehen sind.

5

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (B) haben eine Viskosität von bevorzugt 10^4 bis 10^8 mPas, besonders bevorzugt 10^5 bis $5 \cdot 10^7$ mPas, jeweils bei 25°C .

- 10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen (B) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie etwa durch Umsetzung der entsprechenden epoxyfunktionellen Silane und/oder Siloxane mit Dialkylammoniumsalzen wie zum Beispiel Dimethylammoniumchlorid oder
- 15 durch Umsetzung der entsprechenden Aminoverbindungen mit Alkylhalogeniden.

- Bei den in den erfindungsgemäßen Massen gegebenenfalls eingesetzten Vernetzern (C) kann es sich um beliebige, bisher be-
- 20 kannte Vernetzer mit mindestens drei kondensationsfähigen Resten handeln, wie beispielsweise Silane oder Siloxane mit mindestens drei Organyloxygruppen.

- Bei den in den erfindungsgemäßen Massen gegebenenfalls eingesetzten Vernetzern (C) handelt es sich vorzugsweise um Organosiliciumverbindungen der Formel
- 25



- 30 wobei

R^5 gleich oder verschieden sein kann und einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, bedeutet,

R^6 gleich oder verschieden sein kann und eine oben für R^1 genannte Bedeutung besitzt,

Z gleich oder verschieden sein kann und eine für Y angegebene Bedeutung hat,

5 k 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 2 oder 3, besonders bevorzugt 3, ist und

l 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0 oder 3, besonders bevorzugt 0, ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe $k+l$ gleich 3 oder 4 ist,

10 sowie deren Teilhydrolysate.

Bei den Teilhydrolysaten kann es sich dabei um Teilhomohydrolysate handeln, d.h. Teilhydrolysate von einer Art von Organosiliciumverbindung der Formel (V), wie auch um Teilcohydrolysate,

15 d.h. Teilhydrolysate von mindestens zwei verschiedenen Arten von Organosiliciumverbindungen der Formel (V).

Handelt es sich bei den in den erfindungsgemäßen Massen gegebenenfalls eingesetzten Vernetzern (C) um Teilhydrolysate von Organosiliciumverbindungen der Formel (V), so sind solche mit bis

20 zu 6 Siliciumatomen bevorzugt.

Beispiele für Rest R^6 sind die oben für Rest R^1 genannten Beispiele. Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^6 um Wasserstoff-

25 atom und Alkylreste, besonders bevorzugt um Wasserstoffatom und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Wasserstoffatom, den Methyl- und den Ethylrest.

Beispiele für Rest R^5 sind die oben für Rest R genannten ein-

30 wertigen Beispiele, wobei Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bevorzugt und der Methyl- und der Vinylrest besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Z sind die für Y angegebenen Beispiele, wobei Acetoxyreste und Methylethylketoximoreste bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den in den erfindungsgemäßen Massen gegebenenfalls eingesetzten Vernetzern (C) um
5 Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetra-
butoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Vi-
nyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan,
Phenyltriethoxysilan, 3-Cyanopropyltrimethoxysilan, 3-Cyanopro-
10 pyltriethoxysilan, 3-(Glycidoxy)propyltriethoxysilan, 1,2-Bis-
(trimethoxysilyl)ethan, 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan, 3-Amino-
propyltrimethoxysilan, 3-(2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxy-
silan, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylmethyldimethoxysilan, Cyclo-
hexylaminomethyltriethoxysilan, Methyltriacetoxysilan, Ethyl-
15 triacetoxysilan, Methyltris(methylethylketoximo)silan, Vinyl-
tris(methylethylketoximo)silan sowie Teilhydrolysate der ge-
nannten Organosiliciumverbindungen, wie z.B. Hexaethoxydisilo-
xan.

20 Die in den erfindungsgemäßen Massen gegebenenfalls eingesetzten
Vernetzer (C) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in
der Siliciumchemie bekannten Verfahren hergestellt werden.

Falls die erfindungsgemäßen Massen Vernetzer (C) enthalten,
25 handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 20 Ge-
wichtsteilen, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gewichtsteilen,
insbesondere 1,0 bis 5,0 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf
100 Gewichtsteile Organopolysiloxan (A).

30 Zusätzlich zu den oben beschriebenen Komponenten (A), (B) und
(C) können die erfindungsgemäßen Massen nun alle weiteren Stof-
fe enthalten, die auch bisher in durch Kondensationsreaktion
vernetzbaaren Massen eingesetzt worden sind, wie z.B. Katalysa-

toren (D), Weichmacher (E), Füllstoffe (F), Haftvermittler (G) und Additive (H).

5 Beispiele für Katalysatoren (D) sind die bisher schon bekannten Titanverbindungen und organische Zinnverbindungen, wie Di-n-butylzinndilaurat und Di-n-butylzinndiacetat, Di-n-butylzinnoxid, Dioctylzinndiacetat, Dioctylzinndilaurat, Dioctylzinnoxid sowie Umsetzungsprodukte dieser Verbindungen mit Alkoxysilanen wie Tetraethoxysilan, wobei Di-n-butylzinndiacetat und Dibutylzinnoxid in Tetraethylsilikat-Hydrolysat bevorzugt sind und Di-n-butylzinnoxid in Tetraethylsilikat-Hydrolysat besonders bevorzugt ist.

15 Falls die erfindungsgemäßen Massen Katalysator (D) enthalten, handelt es sich um Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 3 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,05 bis 2 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Bestandteil (A).

20 Beispiele für Weichmacher (E) sind bei Raumtemperatur flüssige, durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane, insbesondere mit Viskositäten bei 25°C im Bereich zwischen 50 und 1000 mPas, sowie hochsiedende Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Paraffinöle oder Mineralöle bestehend aus naphthenischen und paraffinischen Einheiten.

25 Die erfindungsgemäßen Massen enthalten Weichmacher (E) in Mengen von vorzugsweise 0 bis 300 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 10 bis 200 Gewichtsteilen, insbesondere 20 bis 100 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Organopolysiloxan (A).

35 Beispiele für Füllstoffe (F) sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 m²/g, wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen- oder

Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver, wie Polyacrylnitrilpulver; verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als
5 50 m²/g, wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, gefällte Kreide, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststofffasern. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch
10 die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder mit Stearinsäure oder durch Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Falls Füllstoffe (E) eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt um hydrophile pyrogene Kieselsäure und gefälltes oder gemahlenes Calciumcarbonat.

15

Die erfindungsgemäßen Massen enthalten Füllstoffe (F) in Mengen von vorzugsweise 0 bis 300 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 1 bis 200 Gewichtsteilen, insbesondere 5 bis 200 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Organopolysiloxan
20 (A).

25

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Haftvermittler (G) sind Silane und Organopolysiloxane mit funktionellen Gruppen, wie beispielsweise solche mit Glycidoxypropyl- oder Methacryloxypropylresten sowie Tetraalkoxysilane. Falls jedoch bereits eine andere Komponente, wie etwa Siloxan (A) oder Vernetzer (C), die genannten funktionellen Gruppen aufweist, kann auf einen Zusatz von Haftvermittler verzichtet werden.

30

Die erfindungsgemäßen Massen enthalten Haftvermittler (G) in Mengen von vorzugsweise 0 bis 50 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gewichtsteilen, insbesondere 1 bis 10 Ge-

wichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Organopolysiloxan (A).

Beispiele für Additive (H) sind Pigmente, Farbstoffe, Riech-
5 stoffe, Oxidationsinhibitoren, Mittel zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften, wie leitfähiger Ruß, flammabweisend machende Mittel, Lichtschutzmittel und Mittel zur Verlängerung der Hautbildungszeit, wie Silane mit einem SiC-gebundenen Mercaptoalkylrest, zellenerzeugende Mittel, z.B. Azodicarbonamid,
10 Hitzestabilisatoren und Thixotropiermittel, wie beispielsweise Phosphorsäureester, und organischen Lösungsmittel, wie Alkylaromaten.

Die erfindungsgemäßen Massen enthalten Additive (H) in Mengen
15 von vorzugsweise 0 bis 100 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 0 bis 30 Gewichtsteilen, insbesondere 0 bis 10 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Organopolysiloxan (A).

Insbesondere bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemä-
20 ßen Massen um solche, die aus
(A) Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (I),
(B) Organosiliciumverbindung mit mindestens einer Einheit der Formel (II),
25 gegebenenfalls
(C) Vernetzer der Formel (V),
gegebenenfalls
(D) Katalysator,
gegebenenfalls
30 (E) Weichmacher,
gegebenenfalls
(F) Füllstoffe,
gegebenenfalls

(G) Haftvermittler und
gegebenenfalls

(H) Additive
bestehen.

5

Zur Bereitung der erfindungsgemäßen Massen können alle Bestandteile in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt werden. Dieses Vermischen kann bei Raumtemperatur und dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, erfolgen.

10 Falls erwünscht, kann dieses Vermischen aber auch bei höheren Temperaturen erfolgen, z.B. bei Temperaturen im Bereich von 35°C bis 135°C.

Bei den einzelnen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Massen
15 kann es sich jeweils um eine Art eines solchen Bestandteils wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten derartiger Bestandteile handeln.

Für die Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen reicht der übliche Wassergehalt der Luft aus. Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur. Sie
20 kann, falls erwünscht, auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur, z.B. bei -5° bis 15°C oder bei 30° bis 50°C und/oder mittels den normalen Wassergehalt der Luft
25 übersteigenden Konzentrationen von Wasser durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird die Vernetzung bei einem Druck von 100 bis 1100 hPa, insbesondere beim Druck der umgebenden Atmosphäre, durchgeführt.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen.

Die erfindungsgemäßen Massen können für alle Verwendungszwecke eingesetzt werden, für die unter Ausschluss von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzende Massen eingesetzt werden können.

5

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich somit ausgezeichnet beispielsweise als Abdichtmassen für Fugen, einschließlich senkrecht verlaufender Fugen, und ähnlichen Leerräumen von z.B. 10 bis 40 mm lichter Weite, z.B. von Gebäuden, Land-, Wasser- und Luftfahrzeugen, oder als Klebstoffe oder Verkittungsmassen, z.B. im Fensterbau oder bei der Herstellung von Aquarien oder Vitrinen, sowie z.B. zur Herstellung von Schutzüberzügen, einschließlich solcher für der ständigen Einwirkung von Süß- oder Meerwasser ausgesetzte Oberflächen, oder das Gleiten verhindernden Überzügen, oder von gummielastischen Formkörpern sowie für die Isolierung von elektrischen oder elektronischen Vorrichtungen.

Die erfindungsgemäßen Massen haben den Vorteil, dass sie leicht herzustellen sind und über einen langen Zeitraum biozide Wirkung zeigen.

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Massen den Vorteil, dass durch die biozide Ausrüstung die Neigung zur Verfärbung sowohl der noch nicht ausgehärteten Masse als auch der ausgehärteten Formkörper äußerst gering ist.

Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen haben den Vorteil, dass sie sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität und eine hohe Vernetzungsgeschwindigkeit auszeichnen.

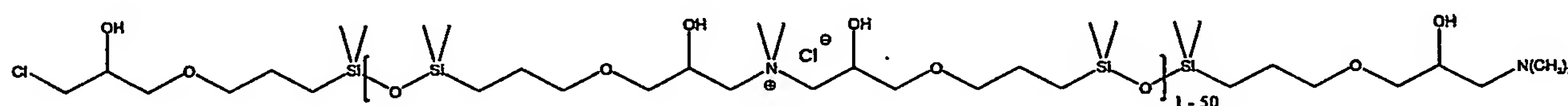
In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 25°C. Sofern nicht

andern angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also bei etwa 23°C, bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, sowie bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % durchgeführt. Des weiteren beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung von einem polyquarternären Polysiloxan:

286,4 g Dimethylammoniumchlorid wurden in 1000 ml Wasser gelöst, 1200 g 1,3-Bis(3-glycidoxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan zugegeben und das Gemisch unter gutem Rühren unter Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 105-110°C gerührt, wobei sich der Reaktionsansatz von farblos trüb nach klar gelb ändert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 120°C entfernt. Das Reaktionsprodukt war ein dunkelgelbes, hochviskoses Öl mit einer Viskosität von ca. $16 \cdot 10^6$ mPas. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung belegte die Bildung eines polyquarternären Polysiloxans mit etwa durchschnittlich 18 bis 20 Wiederholungseinheiten entsprechend der Formel



In einem Planetenmischer mit Vakuumausrüstung werden unter Wasserausschluss 1400 g eines Polydimethylsiloxans mit $-\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)-$ Endgruppen, das eine Viskosität von 80000 mPas besitzt, mit 600 g eines Polydimethylsiloxans mit $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3-$ Endgruppen und einer Viskosität von 100 mPas, 12 g des polyquarternären Polysiloxans, dessen Herstellung oben beschrieben

ist, 100 g Methyltrimethoxysilan, 2,5 g Octylphosphonsäure und 18 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan vermischt. Dann werden 200 g pyrogene hydrophilen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 150 m²/g eingemischt. Nachdem die Mischung homogen
5 ist und durch Evakuieren von eingeschlossener Luft befreit wurde, werden noch 10 g eines Zinnkatalysators (Umsetzungsprodukt, das aus 4 Teilen Tetraethoxysilan mit 2,2 Teilen Dibutylzinndiacetat hergestellt wurde) eingemischt. Nach weiterem Homogenisieren im Vakuum wird die Mischung in feuchtigkeitsdichte Ge-
10 binde abgefüllt.

Mit der so erhaltenen Masse werden 2 mm dicke Probekörper hergestellt, indem die Masse auf einer Polyethylenunterlage ausgestrichen wird und 14 Tage bei 50% relativer Luftfeuchte und
15 23°C gelagert wird.

Aus den so hergestellten Vulkanisatplatten werden Probekörper gemäß DIN EN ISO 846 hergestellt und wie in der Norm beschrieben nach Verfahren B getestet.
20 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zur Ermittlung der Lagerstabilität wurde eine Probe in einem luftfeuchtigkeitsdichten Gebinde 3 Tage bei 100°C gelagert. Es ergaben sich keine Veränderungen hinsichtlich Aushärteverhalten
25 und Aussehen der Probe, was eine ausgezeichnete Lagerstabilität und Vergilbungsresistenz belegt.

Beispiel 2

1400 g eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPas, 12 g des polyquarternären Polysiloxans, dessen Herstellung in Beispiel 1 beschrieben ist, 300 g eines Polydimethylsiloxans mit $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen und einer Viskosität von 100 mPas, 300 g eines Kohlenwasserstoffgemisches mit
30

einer kinematischen Viskosität von 6,2 mm²/s (bei 40°C), einer Viskositäts-Dichte-Konstante (VDK) von 0,79 und einem Siedebe-
reich von 300°C bis 370°C (Kohlenstoffverteilung 62 % paraffi-
nische, 38 % naphthenische und 0,03 % aromatische Kohlenstoff-
5 atome), 90 g Ethyltriacetoxysilan und 190 g einer pyrogenen
hydrophilen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von
150 m²/g wurde in einem Planetenmischer homogen im Vakuum ver-
mischt. Anschließend wurde 0,5 g Dibutylzinndiacetat zugegeben
und nochmals 5 Minuten homogenisiert.

10

Aus der so erhaltenen Masse werden wie in Beispiel 1 beschrie-
ben Probekörper hergestellt und gemäß DIN EN ISO 846 geprüft.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

- 15 Zur Ermittlung der Lagerstabilität wurde eine Probe in einem
luftfeuchtigkeitsdichten Gebinde 3 Tage bei 100°C gelagert. Es
ergaben sich keine Veränderungen hinsichtlich Aushärteverhalten
und Aussehen der Probe, was eine ausgezeichnete Lagerstabilität
und Vergilbungsresistenz belegt.

20

Beispiel 3

Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit
der Abänderung, dass die doppelte Menge des polyquarternären
Polysiloxans eingesetzt wurde.

25

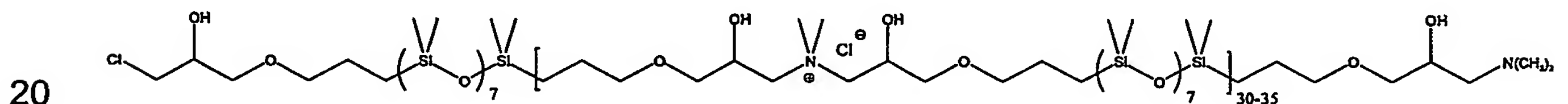
Aus der so erhaltenen Masse werden wie bei Beispiel 1 beschrie-
ben, Probekörper hergestellt und gemäß DIN EN ISO 846 geprüft.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

- 30 Zur Ermittlung der Lagerstabilität wurde eine Probe in einem
luftfeuchtigkeitsdichten Gebinde 3 Tage bei 100°C gelagert. Es
ergaben sich keine Veränderungen hinsichtlich Aushärteverhalten

und Aussehen der Probe, was eine ausgezeichnete Lagerstabilität und Vergilbungsresistenz belegt.

Beispiel 4

- 5 233 g Dimethylammoniumchlorid wurden in 1700 ml Wasser gelöst. Zur Lösung werden 2238 g eines Polysiloxans, bestehend aus (3-Glycidoxypropyl)-dimethylsiloxyl- und Dimethylsiloxyl-einheiten mit durchschnittlich 8 Siliciumatomen und einem Epoxygruppengehalt von 2,4 mmol/g, gegeben, und das Gemisch unter gutem Rühren unter Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden bei 105-110°C gerührt, wobei sich der Reaktionsansatz von farblos trüb nach klar gelb ändert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 120°C entfernt. Das Reaktionsprodukt war ein dunkelgelbes, hochviskoses Öl mit einer Viskosität von ca. $6 \cdot 10^6$ mPas. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung belegte die Bildung eines polyquarternären Polysiloxans mit etwa durchschnittlich 30 bis 35 Wiederholungseinheiten entsprechend der Formel



- 35 g des so hergestellten polyquarternären Polysiloxans, 1400 g eines α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 80 000 mPas, 600 g eines Polydimethylsiloxans mit -OSi(CH₃)₃-Endgruppen und einer Viskosität von 100 mPas, 90 g Ethyltriacetoxysilan und 190 g einer pyrogenen hydrophilen Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 150 m²/g wurde in einem Planetenmischer homogen im Vakuum vermischt. Anschließend wurden 0,5 g Dibutylzinndiacetat zugegeben und nochmals 5 Minuten homogenisiert.

Aus der so erhaltenen Masse werden wie in Beispiel 1 beschriebenen Probekörper hergestellt und gemäß DIN EN ISO 846 geprüft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zur Ermittlung der Lagerstabilität wurde eine Probe in einem luftfeuchtigkeitsdichten Gebinde 3 Tage bei 100°C gelagert. Es ergaben sich keine Veränderungen hinsichtlich Aushärteverhalten und Aussehen der Probe, was eine ausgezeichnete Lagerstabilität und Vergilbungsresistenz belegt.

Tabelle 1:

Pilze	A	B	C	D	E
Beispiel 1	1	0	0	0	2
Beispiel 2	2	1	2	2	4
Beispiel 3	2	00	00	00	1
Beispiel 4	2	1	1	1	2

A = *Aspergillus niger*

B = *Penicillium funiculosum*

C = *Paecilomyces variotii*

D = *Gliocladium virens*

E = *Chaetomium globosum*

00 kein Wachstum bei mikroskopischer Betrachtung erkennbar, Bildung einer Hemmzone um den Prüfkörper

0 kein Wachstum bei mikroskopischer Betrachtung erkennbar

1 kein Wachstum mit bloßem Auge, aber unter dem Mikroskop klar erkennbar

2 Wachstum mit bloßem Auge erkennbar, bis zu 25% der Probenoberfläche bewachsen

3 Wachstum mit bloßem Auge erkennbar, bis zu 50% der Probenoberfläche bewachsen

4 beträchtliches Wachstum, über 50% der Probenoberfläche bewachsen

5 starkes Wachstum, ganze Probenoberfläche bewachsen.

Patentansprüche

1. Vernetzbare Massen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie Organosiliciumverbindungen mit quaternären Ammoniumgruppen enthalten.

2. Vernetzbare Massen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um solche handelt, die

(A) Organosiliciumverbindung mit mindestens zwei kondensationsfähigen Gruppen,

(B) Organosiliciumverbindung mit mindestens einer Einheit der Formel



wobei

R^2 gleich oder verschieden sein kann und eine für R unten angegebene Bedeutung hat,

R^3 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet oder Bestandteil eines verbrückenden Alkylenrestes sein kann, X^- ein organisches oder anorganisches Anion darstellt,

R^4 einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der mit Heteroatomen unterbrochen sein kann, und

gegebenenfalls

(C) Vernetzer enthalten.

3. Vernetzbare Massen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Organosiliciumverbindungen (A) solche enthaltend Einheiten der Formel



wobei

R gleich oder verschieden sein kann und gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, bedeutet,

R^1 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können, bedeutet,

Y gleich oder verschieden sein kann und Halogenatom, Pseudohalogenrest, Si-N-gebundene Aminreste, Amidreste, Oximreste, Aminoxyreste und Acyloxyreste bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

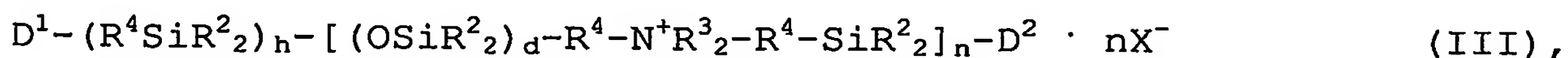
b 0, 1, 2 oder 3 ist und

c 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus $a+b+c$ kleiner oder gleich 4 ist und pro Molekül mindestens zwei kondensationsfähige Reste (OR^1) anwesend sind,

eingesetzt werden.

4. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Organosiliciumverbindungen (B) solche der Formel



wobei

D^1 ein Wasserstoffatom, Hydroxylrest, Halogenidrest, einen rest $-NR^*_2$ oder einen einwertigen organischen Rest bedeutet,

wobei R^* gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest darstellt und der Rest $-NR^*_2$ auch als Ammoniumsalz vorliegen kann, und

D^2 eine Gruppe der Formel $-(OSiR^2)_g-R^4_k-D^1$ bedeutet mit R^2 , R^3 , D^1 , X^- und R^4 gleich einer oben dafür angegebenen Bedeutung, wobei die beiden Reste D^1 in jedem Polymermolekül der Formel (III) gleich oder unterschiedlich sein können, und

5 d eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

h 0 oder 1 ist,

k 0 oder 1 ist,

g eine Zahl von 0 bis 1000 ist und

n eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist,

10 eingesetzt werden.

5. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Organosiliciumverbindungen (B) eine Viskosität von 10^4 bis 10^8 mPas bei 25°C haben.

15

6. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Organosiliciumverbindungen (A) solche der Formel

20 $(OR^1)_{3-f}R_fSi-(SiR_2-O)_e-SiR_f(OR^1)_{3-f}$ (IV)

eingesetzt werden, wobei

R und R^1 eine der oben angegebenen Bedeutungen haben,

e gleich 30 bis 3000 ist und

25 f gleich 1 oder 2 ist.

7. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den erfindungsgemäßen Massen um solche handelt, die aus

30 (A) Organosiliciumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (I),

(B) Organosiliciumverbindung mit mindestens einer Einheit der Formel (II),

gegebenenfalls

(C) Vernetzer der Formel (V),

gegebenenfalls

(D) Katalysator,

5 gegebenenfalls

(E) Weichmacher,

gegebenenfalls

(F) Füllstoffe,

gegebenenfalls

10 (G) Haftvermittler und

gegebenenfalls

(H) Additive

bestehen.

15 8. Vernetzbare Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den erfindungsgemäßen Massen um solche handelt, die aus

(A) Organosiliciumverbindungen der Formel (IV),

(B) Organosiliciumverbindung der Formel (III),

20 gegebenenfalls

(C) Vernetzer der Formel (V),

gegebenenfalls

(D) Katalysator,

gegebenenfalls

25 (E) Weichmacher,

gegebenenfalls

(F) Füllstoffe,

gegebenenfalls

(G) Haftvermittler und

30 gegebenenfalls

(H) Additive

bestehen.

9. Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der vernetzbaren Massen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.